

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2001-303130
200132

DERWENT-WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

Polishing liquid for metals used for
semiconductor devices, comprises
protective-coat agent, water-soluble polymer, metal
oxidizing agent and alpha-oxyacid with one carboxy group,
wiring
and has preset pH

PRIORITY-DATA: 1999JP-0148379 (May 27, 1999)

PATENT-FAMILY: PUB-DATE
PUB-NO MAIN-IPC N/A
LANGUAGE PAGES December 5, 2000
JP 2000336345 A C09K 003/14

INT-CL (IPC): B24B037/00, C09K003/14, C09K013/06,
C23F001/16, H01L021/308
H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000336345A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A metal polishing liquid comprises a protective
coat forming agent, a water-soluble polymer, a metal oxidizing agent, and alpha
-oxyacid with a carboxy group, and has a pH of 2-5.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also
included for a polishing method which involves removing a part of the metal wiring
film by grinding the laminated films containing copper, copper alloys or other

metals, on wiring board, with the polishing liquid.

USE - Used for sanding in metal wiring layer formation, in semiconductor devices.

ADVANTAGE - The process liquid displays efficient chemical-mechanical polishing property, with high polishing velocity. The polishing liquid forms a reliable implanted pattern with improved etching inhibitory effect.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336345

(P2000-336345A)

(43)公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl'
C 09 K 3/14
B 24 B 37/00
C 09 K 13/06
C 23 F 1/16

識別記号
5 5 0

F I
C 09 K 3/14
B 24 B 37/00
C 09 K 13/06
C 23 F 1/16

マーク*(参考)
5 5 0 Z 3 C 0 5 8
5 5 0 C 4 K 0 5 7
H 5 F 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-148379

(22)出願日

平成11年5月27日 (1999.5.27)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57)【要約】

【課題】エッティング速度を十分に低下させディッシング
の発生を抑制し、高いCMPによる研磨速度を維持し、
信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とす
る金属用研磨液を提供する。

【解決手段】金属の酸化剤、1つのカルボキシル基を持
つ α -オキシ酸、金属表面に対する保護膜形成剤及び水
を含有し溶液のpHが2以上5以下である金属用研磨
液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属の酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、金属表面に対する保護膜形成剤及び水を含有し、pHが2以上5以下である金属用研磨液。

【請求項2】水溶性高分子を含有する請求項1記載の金属用研磨液。

【請求項3】1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸が、グリコール酸である請求項1又は2記載の金属用研磨液。

【請求項4】保護膜形成剤が、ベンゾトリアゾール(BTA)及びその誘導体から選ばれた少なくとも1種類である請求項1～3各項記載の金属用研磨液。

【請求項5】水溶性高分子が、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸の塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルビロリドンから選ばれた少なくとも1種である請求項1～4各項記載の金属用研磨液。

【請求項6】金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水より選ばれた少なくとも1種である請求項1～5各項記載の金属用研磨液。

【請求項7】金属用研磨液に、固体砥粒を添加する請求項1～6各項記載の金属用研磨液。

【請求項8】固体砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカ及びコロイダルアルミニウムの少なくとも1種である請求項1～7各項記載の金属用研磨液。

【請求項9】請求項1～8各項記載の金属用研磨液を用いて銅膜、銅合金膜またはそれらの金属膜を含む積層膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及び研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(以下LSIと記す)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(以下CMPと記す)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属アラジン形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4,944,836号公報に開示されている。

【0003】また、最近はLSIを高性能化するため、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッティング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金

10

20

30

40

50

薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号に開示されている。

【0004】銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力(以下研磨圧力と記す)を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細については、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻11号(1991年発行)の3460～3464頁に開示されている。

【0005】CMPによる研磨速度を高める方法として、酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解(以下エッティングと記す)させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加によりCMPによる研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッティング(溶解)されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッティングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象(以下ディッシングと記す)が発生し、平坦化効果が損なわれる。

【0006】これを防ぐために、さらに保護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解を防止するものである。この保護膜は固体砥粒により容易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤として、BTAを含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号に記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、BTAの保護膜形成効果は非常に高いため、エッティング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従つ

て、エッティング速度を十分に低下させ、且つCMPによる研磨速度を低下させないような保護膜形成剤と酸化膜溶解剤の組み合わせからなる金属用研磨液が望まれていた。本発明は、酸化金属溶解剤と保護膜形成剤のバランスを取ることにより、高いCMPによる研磨速度速度を維持し、エッティング速度を十分に低下させティッキングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の金属用研磨液は金属の酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、金属表面に対する保護膜形成剤及び水を含有し、液のpHが2以上5以下である金属用研磨液である。金属用研磨液には、さらに水溶性高分子を含むことが好ましい。1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸は、酸化金属溶解剤でありグリコール酸が好ましい。保護膜形成剤は、金属表面に保護膜を形成するものでベンゾトリアゾール(BTA)、その誘導体又はそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種が好ましい。水溶性高分子は、ポリアクリル酸、その塩、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸その塩、ポリアミド酸、その塩、ポリアクリルアミド及びポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも1種が好ましい。金属の酸化剤は、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が好ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は、不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0009】本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて銅膜、銅合金膜、それらの金属層を含む積層膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法である。本発明では、酸化金属溶解剤として1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸と保護膜形成剤を組み合わせることにより、CMPによる研磨速度は維持しつつ、エッティング速度を十分に低下させた研磨液とそれを用いた研磨方法を提供する。

【0010】保護膜形成剤は、従来より広く用いられてきたベンゾトリアゾール(BTA)およびその誘導体から選ばれた少なくとも一種(以下BTA類)を用いる。BTA類特にBTAそのものの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜のエッティング速度は小さくなるが、CMPによる研磨速度も非常に小さくなってしまう、実用的な研磨液ではなくなってしまう。

【0011】これに対して本発明者らは、保護膜形成剤としてBTA類、酸化金属溶解剤として1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸を使用することにより、BTA類の添加濃度が低くとも十分に低いエッティング速度に抑制できることを見出した。しかもこの様な研磨液を用

いた場合は、エッティング速度は低下してもCMPによる研磨速度はあまり低下しないという好ましい特性が得られることが分かった。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅合金を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液は金属の酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、金属表面に対する保護膜形成剤及び水を必須成分とし、必要に応じ水溶性高分子および/または固体砥粒を添加し、pHは2以上5以下に調整する。

【0013】本発明における金属の酸化剤としては、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が好ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は、不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0014】本発明における1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸とは、1分子の炭素原子に1個以上のカルボキシル基が結合した、1分子内に1つのカルボキシル基をもつオキシ酸であり、グリコール酸、乳酸、オキシ脂肪酸、グリセリン酸及びこれらを含む混合物が挙げられる。この中でグリコール酸がCMPによる研磨速度が大きく、エッティング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0015】本発明における保護膜形成剤は、BTA、BTA誘導体、例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの(トリルトリアゾール)もしくはカルボキシル基等で置換したもの(ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、のメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステル)、又はナフトトリアゾール、ナフトトリアゾール誘導体及びこれらを含む混合物の中から選ばれる。

【0016】本発明における水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド等のカルボキシル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーおよびその塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン等のビニル基を持つモノマーを基本構成単位とするポリマーが挙げられる。但し、

適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。これらの水溶性高分子を添加することにより、保護膜形成剤によるエッチング抑制効果向上させることができる。

【0017】本発明における固体砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよが、研磨液中の分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。

【0018】本発明における金属用研磨液のpHは、CMPによる研磨速度が大きく、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で2以上5以下である。pH2未満ではエッチング速度が大きく、保護膜形成剤でのエッチング抑制は困難である。また、pH5を超えるとCMPによる研磨速度が遅く実用的な研磨液とはなり得ない。pH2.3以上4以下範囲が好ましい。pHは1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸の添加量により調整することができる。またアンモニア、水酸化ナトリウム、テトラメチルアンモニウムハイドライド等のアルカリ成分の添加によっても調整可能である。本発明を適用する金属膜としては、銅もしくは銅を主体とする合金の膜、もしくは、それらと他の金属や合金もしくは化合物膜等とからなる積層膜である。

【0019】本発明における酸化剤成分の配合量は、酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.003~0.7molとすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましい。この配合量が0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMPによる研磨速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0020】本発明における1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸の配合量は、酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001~0.05molとすることが好ましく、0.001~0.01molとすることがより好ましい。この配合量が0.05molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0021】本発明における保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、保

護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.0001~0.01molとすることが好ましく、0.0005~0.005molとすることがより好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.01molを超えるとCMPによる研磨速度が低くなる傾向がある。

【0022】本発明では水溶性高分子を添加することもできる。水溶性高分子の配合量は、酸化剤、1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、保護膜形成剤、水溶性高分子及び水の総量100gに対して、0.001~0.5重量%とすることが好ましく、0.01~0.2重量%とすることがより好ましい。この配合量が0.01重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり、0.5重量%を超えると、CMPによる研磨速度が低下する傾向がある。

【0023】本発明では固体砥粒を添加することもできる。固体砥粒の添加量は全重量に対して0.1重量%から10重量%であることが好ましく、0.5重量%から5重量%の範囲であることがより好ましい。この配合量が0.1%以下では物理的な削り取り作用が小さいためCMPによる研磨速度が小さく、10%以上ではCMPによる研磨速度は飽和し、それ以上加えても増加は見られない。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【0025】実施例1~5、比較例1

《研磨液の作製方法》テトラエトキシシランのアンモニア溶液中の加水分解により作製した平均粒径40nmのコロイダルシリカ1重量部、酸化膜溶解剤0.2重量部、水溶性高分子0.05重量部、保護膜形成剤としてBTA0.2重量部に水70重量部を加えて溶解し、過酸化水素水(試薬特級、30%水溶液)33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。実施例1~5、比較例1では表1に記した酸化膜溶解剤、水溶性高分子を用いた上記金属用研磨液を用いてCMPした。

《研磨条件》

40 基体: 厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板
研磨パッド: 独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力: 210g f/cm²

基体と研磨定盤との相対速度: 36m/min

《研磨品評価項目》

CMPによる研磨速度: 銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度: 搅拌した研磨液への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

ディッシング量: 絶縁膜中に深さ0.5μmの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱

処理によって埋め込んだシリコン基板についても基体として用いてCMPを行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。実施例1~5、比較例*

* 1における、CMPによる研磨速度、エッティング速度、ディッシング量は表1に示す様であった。

【0026】

【表1】

酸化膜 溶解剤	水溶性高分子	pH	CMPによる 研磨速度 (nm/min)	エッティング 速度 (nm/min)		ディッシング 量 nm
				実施例1 クレコート酸 実施例2 クレコート酸 実施例3 クレコート酸 実施例4 クレコート酸 実施例5 乳酸 比較例1 ケン酸	(なし) ポリアクリルアミド ポリビニルアルコール ポリアクリル酸 アンモニア ポリアクリルアミド (なし)	2.7 2.8 2.7 3.0 3.0 2.5
実施例1 クレコート酸 実施例2 クレコート酸 実施例3 クレコート酸 実施例4 クレコート酸 実施例5 乳酸 比較例1 ケン酸	(なし) ポリアクリルアミド ポリビニルアルコール ポリアクリル酸 アンモニア ポリアクリルアミド (なし)	2.7 2.8 2.7 3.0 3.0 2.5	290 330 320 330 270 180	1.8 1.0 1.2 1.0 1.2 13.5	200 90 100 90 160 430	

【0027】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、酸化膜溶解剤として1つのカルボキシル基を持つ α -オキシ酸、保護膜形成剤としてBTA類を使用することにより、高いC※

※MPによる研磨速度と、エッティング抑制効果の両立を可能にすることによって、信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

下記に記載の続き

(51) Int. Cl. 7

H 01 L 21/304
21/308

識別記号

622

F I

H 01 L 21/304
21/308

テーマコード(参考)

622 D
F

(72)発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB02 CB03 CB10 DA02
DA12 DA17
4K057 WA04 WA10 WA11 WB04 WE02
WE11 WE23 WE25 WE30 WG06
WN01
5F043 AA26 AA27 BB18 FF07 GG03